

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/006689 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A23K 3/03**,  
A23P 1/04, A23K 1/16, C07C 53/06**LOHMANN, Anna, Valeska** [DE/DE]; Mainstr. 2,  
67117 Limburgerhof (DE). **SCHMIDT, Volker** [DE/DE];  
Bellenstrasse 40, 68163 Mannheim (DE). **HJORNEVIK,**  
**Leif** [NO/NO]; St.Hansgt. 3, N-3714 Skien (NO).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007250

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Juli 2003 (07.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 31 891.3 12. Juli 2002 (12.07.2002) DE  
102 31 895.6 12. Juli 2002 (12.07.2002) DE  
102 53 594.9 15. November 2002 (15.11.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHÖNHERR,**  
**Michael** [DE/DE]; Conrad-Linck-Str.18, 67227 Franken-  
thal (DE). **KARL, Jörn** [DE/DE]; Sauerbruchstrasse 22,  
67063 Ludwigshafen (DE). **HAUK, Alexander** [DE/DE];  
Schnabelbrunnengasse 26, 67071 Ludwigshafen (DE).  
**DIEBOLD, Gerd** [DE/DE]; Pliezhäuser Str. 28, 72768  
Reutlingen (DE). **HABICH, Andreas** [DE/DE]; Mar-  
tinskirchweg 26, 67346 Speyer (DE). **LENZ, Robert**  
[DE/DE]; Neue Str.13, 67126 Hochdorf-Assenheim (DE).(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PREPARATIONS CONTAINING AT LEAST ONE DIFORMATE

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNGEN, ENTHALTEND MINDESTENS EIN DIFORMIAT

(57) Abstract: The invention relates to a coated preparation containing at least one diformate of general formula  $XH(COOH)_2$ ,  
wherein X = Na, K, Cs,  $NH_4$ , and to the use thereof.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft beschichtete Zubereitung, enthaltend mindestens ein Diformiat der  
allgemeinen Formel  $XH(COOH)_2$ , wobei X = Na, K, Cs,  $NH_4$  bedeutet, und deren Verwendung.

RECEIVED TO 12 JAN 2005

Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Diformiat

Die vorliegende Erfindung betrifft beschichtete Zubereitungen enthaltend mindestens ein Diformiat sowie die Verwendung dieser Zubereitungen.

5

Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturerniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

DE 424017 lehrt die Herstellung von ameisensauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis. Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle erhalten werden.

Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind ameisensaure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden Feststoffe können durch Kristallisation erhalten werden.

GB 1,505,388 offenbart die Herstellung carbonsaurer Carboxylat-Lösungen durch Mischen der Carbonsäure mit einer basischen Verbindung des gewünschten Kations in wässriger Lösung. So wird beispielsweise bei der Herstellung carbonsaurer Ammoniumcarboxylat-Lösungen Ammoniakwasser als basische Verbindung eingesetzt.

US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von ameisensauren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.

WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des

Reaktionsgemisches, Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.

- Die unveröffentlichten deutschen Anmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107  
5 30.0 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Formiaten.

- Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur  
10 Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.

WO 96/35337 A1 beschreibt Tierfuttermittel und Tierfutterzusätze, welche Diformiate, insbesondere Kaliumdiformiat enthalten.

- 15 WO 97/05783 A1 (EP 845 947 A1) beschreibt ein Verfahren zur Kühlung und zur Konservierung von Fisch bei dem ein Kühlmittel mit Ameisensäure und/oder Mono/Di oder Tetrasalzen der Ameisensäure eingesetzt wird. In einer Ausführungsform wird dem Kühlungsmedium eine C1 bis C4 Monocarbonsäure zugesetzt.

- 20 WO 98/19560 (EP 957 690 A1) beschreibt ein Verfahren zu Herstellung eines Fischfutters bei dem Ammonium-, Natrium oder Kaliumdiformiat und Ameisensäure in ein Fischprodukte gegeben werden vor der Zugabe der weiteren Futtermittelbestandteile und Verarbeitung zu Fischfutter.

- 25 WO 98/20911 A1 (EP 961 620 B1) beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von feuchtem organischem Abfall, bei dem man eine wässrige Zubereitung aus den Mono- und Disalzen von Format, Acetat oder Propionat einsetzt.

- WO 01/19207 A1 beschreibt ein flüssiges Konservierungsmittel /Acidifier für Grass  
30 sowie landwirtschaftliche Erzeugnisse, Fische und Fischprodukte sowie Fleischprodukte, welches mindestens 50 Gew.-% Ameisensäure und Formate, Ammoniumtetraformat und 2-6 Gew.-% Kalium oder 2-10 Gew.-% Natrium in Form ihrer Hydroxide oder Formate enthält.

Die gemäß EP 0 824 511 B1 erhältlichen Diformiate können in einem sich dem Herstellungsverfahren anschließenden Schritt getrocknet werden. Man erhält Produkte, die als Pulver vorliegen und in der Regel unter 5 Gew.-% Wasser aufweisen. Die so erhältlichen Diformiate sind jedoch zur Formulierung in komplexen Substraten ungeeignet.

Kommerziell erhältliche Zubereitungen enthaltend Diformiat, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung FORMI™ für die Tierernährung erhältlich sind, können in der Regel nicht in sog. Prämixe eingearbeitet werden, da es zu Verklumpungen und oder Verbackungen des Prämixes kommt, die eine weitere Verarbeitung des Prämixes zu Futtermitteln unmöglich macht.

Bei der Herstellung von Futtermitteln werden Vitamine, Mineralstoffe, Spurenelemente, organische Säure und ggfls. Enzyme in Form sogenannter „Prämixe“ oder „Base-Mixe“ zubereitet und dann mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels gemischt. Mischt man die nach dem Stand der Technik bekannten (so z.B. nach EP 0 824 511 B1 erhältlichen) Diformiate in einen „Prämix“ ein, kommt es zu Verklumpungen und Verbackungen sowie zum Abbau von Inhaltsstoffen des Prämix.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Zubereitungen zu Verfügung zu stellen, die es ermöglichen Diformiate in komplexen Substrate, beispielsweise in Tierfuttermitteln oder Prämixen für Tierfuttermitteln einzuarbeiten, ohne dass es zu Verklumpungen oder Verbackungen des Substrates kommt. Dabei ist von besonderem Interesse, dass die übrigen Inhaltsstoffe des komplexen Substrats durch die Zumischung nicht beeinflusst werden. Besondere Bedeutung bei den komplexen Substraten haben die sogenannten „Base-Mixe“ wie sie üblicherweise für die Futtermittelherstellung verwendet werden.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung sind demnach beschichtete Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Diformiat der allgemeinen Formel

$\text{XH}(\text{COOH})_2$ , wobei X = Na, K, Cs,  $\text{NH}_4$  bedeutet.

Der Begriff „beschichtete Zubereitungen“ umfasst dabei alle Zubereitungen, bei denen  
5 die Oberfläche der Partikel der Zubereitung zu mindestens 50, insbesondere mindestens  
70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 %  
bedeckt ist. Die Begriffe „beschichtet“, „verkapselt“, „umhüllt“ und „gecoatet“ werden im  
Sinne der vorliegenden Anmeldung synonym verwendet. Entsprechend werden die  
Begriffe Beschichtungsmittel/material, Coating-Material, Hüllmittel und Beschich-  
10 tungsmittel synonym verwendet.

Beschichtete Zubereitungen sind insbesondere solche Zubereitungen, die im Kontakt  
mit Calciumcarbonat chemisch weitgehend unverändert bleiben im Vergleich zu unbe-  
schichteten Zubereitungen. Ein Parameter für eine chemische Veränderung der Diform-  
15 miate ist die Freisetzung von  $\text{CO}_2$ .

Die Erfindung umfasst Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Diformiat der allge-  
meinen Formel

20  $\text{XH}(\text{COOH})_2$ , wobei X = Na, K, Cs,  $\text{NH}_4$  bedeutet, und  
mindestens ein Beschichtungsmittel.

### Diformiate

25 Diformiate und ihre Herstellung sind im Stand der Technik beschrieben. Die erfin-  
dungsgemäß einzusetzenden Diformiate sind beispielsweise nach dem in  
EP 0 824 511 B1 beschriebenen Verfahren erhältlich oder nach den in den noch un-  
veröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107 30.0  
beschriebenen Verfahren.

30 Als Diformiate geeignet sind Natriumdiformiat, Kaliumdiformiat, Cäsiumdiformiat sowie  
Ammoniumdiformiat. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Diformiat Kalium-  
diformiat eingesetzt. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Diform-  
miate in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Der Begriff „Diformiate“ wird im folgenden verwendet und umfasst sowohl Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Diformiat, sowie Zubereitungen, enthaltend Mischungen der genannten Diformiate.

5

### **Beschichtungsmittel**

Als Beschichtungsmittel können alle Materialien eingesetzt werden, die in der Lage sind die Oberfläche von Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Diformiat zumindest 50 %, insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % zu bedecken.

10

Als Beschichtungsmittel können alle Materialien eingesetzt werden, die in der Lage sind Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Diformiat so zu beschichten, dass diese im Kontakt mit Calciumcarbonat chemisch unverändert bleiben.

15

Ein Parameter für eine chemische Veränderung der Diformiate ist die Freisetzung von CO<sub>2</sub>. Diese wird nach der folgenden Methode bestimmt:

20

Je 20 g Futterkalk und Probe werden durchgemischt in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und dieser über einen Aufsatz mit Schlauch mit einem umgekehrt aufgehängten und mit Wasser gefüllten Messzylinder verbunden. Der Erlenmeyerkolben wird bei 500 Upm/min auf einer Rüttelplatte geschüttelt und das entstehende CO<sub>2</sub> im Messzylinder aufgefangen. Die Messung wird bei Raumtemperatur (20 °C) durchgeführt. Die CO<sub>2</sub> Freisetzung wird über einen Zeitraum von 200, 600 und 800 Minuten gemessen. Als Beschichtungsmittel geeignet sind alle Verbindungen, die beschichtet Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Diformiat, ergeben, bei denen eine Freisetzung von CO<sub>2</sub> nach 200 Minuten unter 100 ml, insbesondere unter 50 ml CO<sub>2</sub>, insbesondere unter 25 ml CO<sub>2</sub> liegt.

25

Der Fachmann wählt die Methode der Beschichtung in Abhängigkeit von dem eingesetzten Beschichtungsmittel.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen mit einem Beschichtungsmittel versehen, welches wenigstens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- 5 a) Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 400 bis 15 000, wie z.B. 400 bis 10 000:
- b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren mit einem zahlenmäßigen Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymere von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen.
- 10 c) Substituierte Polystyrole, Maleinsäurederivate und Styrolmaleinsäurecopolymere
- d) Polyvinylpyrrolidone mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 7 000 bis 1 000 000;
- e) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000
- 15 f) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10 000 bis 200 000, Polyphthalsäurevinylester
- g) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80 000.
- 20 h) Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere und Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere,
- i) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 250 000 bis 700 000 ggfl.s Stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon
- 25 j) Polyalkylenen, insbesondere Polyethylenen
- k) Phenoxyessigsäure-Formaldehyd-Harz
- l) Cellulosederivate, wie Ethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Celluloseacetatphthalat
- 30 m) tierische, pflanzliche oder synthetische Fette
- n) Tierische, pflanzliche oder synthetische Wachse oder chemisch modifizierte tierische, pflanzliche Wachse wie Bienenwachs, Candelillawachs, Carnaubawachs, Montanesterwachs und Reiskeimölwachs, Walrat, Lanolin, Jojobawachs, Sasolwachs, Japanwachs oder Japanwachtersatz.

- o) Tierische und pflanzliche Proteine wie z.B. Gelatine, Gelatinederivate, Gelatinerersatzstoffe, Casein, Molke, Keratin, Sojaprotein; Zein und Weizenprotein
- p) Mono- und Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide, z.B. Stärken, modifizierte Stärken sowie Pektine, Alginate, Chitosan, Carrageene
- 5 q) pflanzliche Öle, z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim-, Oliven-, Raps(samen)-, Lein-, Ölbaum-, Kokos-, (Öl)Palmkernöl und Palmöl.
- r) synthetische oder halbsynthetische Öle, z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle
- s) tierische Öle wie z.B. Hering-, Sardine- und Walöl
- 10 t) gehärtete (hydrierte oder teilhydrierte) Öle/Fette wie z.B. von den oben genannten, insbesondere hydriertes Palmöl, hydriertes Baumwollsaatöl, hydriertes Sojaöl
- u) Lackcoatings wie z.B. Terpene, insbesondere Schellack, Tolubalsam, Perubalsam, Sandarak, und Silikonharze
- 15 v) Fettsäuren, sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte C6 bis C24-Carbonsäuren
- w) Kieselsäuren
- x) Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.
- 20

Die genannten Beschichtungsmittel können auch in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

- 25 Als Beispiele für geeignete Polyalkylenglykole a) sind zu nennen: Polypropylenglykole und insbesondere Polyethylenglykole unterschiedlicher Molmasse, wie z. B. PEG 4000 oder PEG 6000, erhältlich von der BASF AG unter den Handelsnamen Lutrol E 4000 und Lutrol E 6000.
- 30 Als Beispiele für obige Polymere b) sind zu nennen: Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere sowie Blockcopolymere, aufgebaut aus Polyethylenoxid- und Polypropylenoxidblöcken, wie z. B. Polymere, die von der BASF AG unter der Handelsbezeichnung Lutrol F68 und Lutrol F127 erhältlich sind.



Von den Polymeren a) und b) können vorzugsweise hochkonzentrierte Lösungen von bis zu etwa 50 Gew.-%, wie z. B. etwa 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

- 5 Als Beispiele für obige Polymere d) sind zu nennen: Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise von der BASF AG unter dem Handelsnamen Kollidon oder Luviskol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können hochkonzentrierte Lösungen mit einem Feststoffanteil von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

10

Als Beispiel für oben genannte Polymere e) ist zu nennen: ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeres, welches von der BASF AG unter der Handelsbezeichnung Kollidon VA64 oder Kollicoat SR vertrieben wird. Von diesen Copolymeren können hochkonzentrierte Lösungen von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, besonders vorteilhaft eingesetzt werden.

15

Als Beispiel für obige Polymere f) sind zu nennen: Produkte, wie sie beispielsweise von der Fa. Hoechst unter der Handelsbezeichnung Mowiol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können Lösungen mit einem Feststoffanteil im Bereich von etwa 8 bis 20 Gew.-% vorteilhaft eingesetzt werden.

20

Als Beispiele für geeignete Polymere g) sind zu nennen: Hydroxypropylmethylcellulosen, wie sie z. B. vertrieben werden von Shin Etsu unter dem Handelsnamen Pharmacoat.

25

Als Beispiele für oben genannte Polymere h) sind zu nennen: Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere, deren Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist. Als konkrete Beispiele für geeignete Copolymere sind zu nennen: Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Kollicoat EMM 30D von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eutragit NE 30 D von der Fa. Röhm vertrieben werden; sowie Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Kollicoat MAE 30DP von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eutragit 30/55 von der Fa. Röhm vertrieben werden. Derartige Copolymere können beispielsweise als 10 bis 40 gew.-%ige Dispersio-

30

35 nen erfindungsgemäß verarbeitet werden.

Als Beispiele für obige Polymere i) sind zu nennen: Polyvinylacetat-Dispersionen, welche mit Polyvinylpyrrolidon stabilisiert sind und beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Kollicoat SR 30D von der BASF AG vertrieben werden (Feststoffgehalt der Dispersion etwa 20 bis 30 Gew.-%).

Fette, z.B. solche tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Ursprungs; Als Beispiele für tierische Fette m) seien Fette von Schwein, Rind und Gänsen genannt, geeignet ist beispielweise Rindertalg. Ein geeignetes Rindertalg ist unter dem Handelsnamen E-  
denor NHIT-G (CAS Nr. 67701-27-3) der Fa. Cognis erhältlich.

Weitere Beschichtungsmittel sind Gelatine, z.B. vom Rind, vom Schwein, vom Fisch.

Weitere Beschichtungsmittel sind Wachse, z.B. pflanzliche Wachse, wie z.B. Candelilawachs, Carnaubawachs, Reiskeimölwachs, Japanwachs oder Japanwachtersatz (erhältlich unter dem Handelsnamen Japanwachtersatz 2909, Kahl Wachsraffinerie) etc.; synthetische Wachse, wie Cetylpalmitat (erhältlich unter dem Handelsnamen Cutina CP, CAS 95912-87-1 der Fa. Cognis), tierische Wachse, wie z.B. Lanolin, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat sowie chemisch modifizierte Wachse wie Jojobawachs, Sasolwachs, Montaneesterwachs.

Prinzipiell sind auch andere Beschichtungen aus der Lösung vorstellbar: z.B. Zuckercoating.

Ebenso können pflanzliche Öle q), z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim- und Olivenöl, Raps-, Lein-, Ölbaum-, Kokosnuss-, (Öl)Palmkern- und (Öl)Palmöl; in Betracht kommen. Geeignete Palmöle sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Vegelol PR 265 der Fa. Aarhus Oliefabrik erhältlich. Geeignete Raps(samen)öle sind unter dem Handelsnamen Vegeol PR 267 der Fa. Aarhus Oliefabrik erhältlich. Palmkernöl ist unter dem Handelsnamen Tefacid Palmic 90 (CAS Nr. 57-10-3) der Fa. Karlshamns erhältlich.

Ebenso können halbsynthetische Öle r), z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle und/oder tierische Öle s), z.B. Hering-, Sardinen- und Walöle in Betracht kommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Beschichtungsmittel eingesetzt hydrierte pflanzliche Öle t) einschließlich Triglyceride, wie z.B. hydrierte Baumwollsaamen-, Mais-, Erdnuss-, Sojabohnen-, Palm-, Palmkern-, Babassu-, Sonnenblumen- und Färberdistelöle. Bevorzugte hydrierte pflanzliche Öle umfassen hydriertes Palmöl, Baumwollsaamenöl und Sojabohnenöl. Das am meisten bevorzugte hydrierte pflanzliche Öl ist hydriertes Sojabohnenöl. Andere von Pflanzen und Tieren stammende Fette und Wachse sind ebenfalls geeignet.

Die bevorzugt eingesetzten hydrierten pflanzlichen Öle können in verschiedenen polymorphen Formen vorliegen, dieses sind die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\beta'$ -Form. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden hydrierte pflanzliche Öle eingesetzt, die überwiegend in der  $\beta$ - und  $\beta'$ -Form vorliegen, insbesondere solche, die überwiegend in der  $\beta$ -Form vorliegen. Unter dem Begriff „überwiegend“ ist zu verstehen, dass mindestens 25 %, insbesondere mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 75% der Kristall in der bevorzugten polymorphen Form vorliegen.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von hydriertem Sojabohnenöl mit einem Anteil von über 50 %, insbesondere über 75 %, bevorzugt über 90 %  $\beta$  und/oder  $\beta'$ -Form.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen mit einem Beschichtungsmittel versehen, welches wenigstens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.

Als Salze der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate seien Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Benzoesäure sowie Ammoniumbenzoat genannt. Als Alkalisalze seien genannt: Lithium, Natrium, Kalium und Caesium-benzoate. Besonders bevorzugt sind Natrium und/oder Kaliumbenzoate. Als Erdalkalisalze seien genannt Calcium, Strontium und Magnesiumbenzoate, besonders bevorzugt sind Calcium- und Magnesiumbenzoate.

Als Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate seien die Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate mit Alkoholen genannt. Als Alkohole sind sowohl

- monofunktionelle als auch bifunktionelle sowie polyfunktionelle (mehr als 2 Hydroxylgruppen) geeignet. Als Alkohole sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkohole geeignet. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Exemplarisch seien genannt: Methanol, Ethanol, *n*-Propanol, Isopropanol, *n*-Butylalkohol, *i*-Butylalkohol. Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, *n*-Propanol und Isopropanol. Geeignete Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate sind weiterhin Ester mit Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Glykole, exemplarisch sei 1,2 Propandiol genannt oder Triole, wie beispielsweise Glycerol.
- Bevorzugt sind Methylbenzoat, Ethylbenzoat, *n*-Propylbenzoat und Isopropylbenzoat sowie Ethyl-*p*-Hydroxybenzoat, Natriummethyl-*p*-hydroxybenzoat, Propyl-*p*-hydroxybenzoat, Natriumpropyl-*p*-hydroxybenzoat, Methyl-*p*-hydroxybenzoat und Natriummethyl-*p*-hydroxybenzoat
- Derivate der Benzoesäure sind Verbindungen, welche am aromatischen Ring eine, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten tragen.
- Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-,  $C_2$ - $C_8$ -Hydroxyalkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-,  $C_2$ - $C_8$ -Aminoalkyl, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen.
- Bevorzugte Benzoesäurederivate sind mono-, di- und trihydroxysubstituierte Benzoesäuren.
- Beispielsweise seien genannt *m*-Hydroxybenzoesäure, *o*-Hydroxybenzoesäure und *p*-Hydroxybenzoesäure.
- Beispielsweise seien genannt 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, 2,6-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 3,6-Dihydroxybenzoesäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure.
- Besonders bevorzugt sind monohydroxysubstituierte Benzoesäuren, insbesondere *p*-Hydroxybenzoesäure.

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Benzoate in Mischung untereinander eingesetzt werden.

- 5 Bevorzugte Beschichtungsmittel umfassen hydrierte pflanzliche Öle einschließlich Triglyceride, wie z.B. hydrierte Baumwollsamens-, Mais-, Erdnuss-, Sojabohnen-, Palm-, Palmkern-, Babassu-, Sonnenblumen- und Färberdistelöle. Bevorzugte hydrierte pflanzliche Öle umfassen hydriertes Palmöl, Baumwollsamensöl und Sojabohnenöl. Das am meisten bevorzugte hydrierte pflanzliche Öl ist hydriertes Sojabohnenöl. Andere von Pflanzen und Tieren stammende Fette und Wachse sind ebenfalls geeignet.
- 10

Die folgende Tabelle enthält besonders geeignete Beschichtungsmaterialien

Bezeichnung	Zusammensetzung	Schmelzbereich	CAS-Nr. / INCI
Cutina CP von Cognis	synthetisches Cetylpalmitat	46-51°C	95912-87-1 Cetyl Palmitate
Edenor NHTI-G von Cognis	Triglycerid	56 - 60°C	67701-27-3*
Edenor NHTI-V von Cognis	Triglycerid	57 - 60°C	67701-27-3* EINECS 266-945
Japanwachtersatz Kahl - Wachsraffinerie	komplexes Gemisch aus Wachsestern, hauptsächlich Palmitinsäureglycerinester	49 - 55°C	rhus succedane

Vegeol PR-267 von AARHUS OLIE	25% Colzawar 46, 75% Rucawar FH	70°C	
Vegeol PR-272 von AARHUS OLIE	80% Shoguwar FH, 20% Shoguwar 41	67°C	
Vegeol PR-273 von AARHUS OLIE	85% Shoguwar FH, 15% Shoguwar 41	67°C	
Vegeol PR-274 von AARHUS OLIE	90% Shoguwar FH, 10% Shoguwar 41	67°C	
Vegeol PR-275 von AARHUS OLIE	95% Shoguwar FH, 5% Shoguwar 41	67°C	
Vegeol PR-276 von AARHUS OLIE	80% Soyalu FH, 20% Soyalu 41	65°C	

Bezeichnung	Zusammensetzung	Schmelzbereich	CAS-Nr. / INCI
AARHUS OLIE	re-esterified		
Vegeol PR-277 von AARHUS OLIE	85% Soyalu FH, 15% Soyalu 41 re-esterified	65°C	
Vegeol PR-278 von AARHUS OLIE	90% Soyalu FH, 10% Soyalu 41 re-esterified	66°C	
Vegeol PR-279 von AARHUS OLIE	95% Soyalu FH, 5% Soyalu 41 re-esterified	67°C	
Tefacid von Karlshamns	palm kernel oil Tefacid Palmic 90	65°C	57-10-3
Soybean fat powder von Sankyu/Japan		65-70°C	
Kollicoat EMM 30 D von BASF	2-propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester polymer with ethyl 2-propenoate		9010-88-2
Kollicoat MAE von BASF	Ethylacrylat – Methacrylsäure - Copolymer		25212-88-8 Acrylates Copolymer
Acronal S 600 von BASF	Styrol – Acrylsäureester - Copolymer		
Diofan 233 D von BASF	Vinylidenchlorid - Acrylsäuremethyl-ester - Copolymer		
Poligen WE 3 von BASF	Ethylen - Acrylsäure - Copolymer		
Dispersion 1286 von Paramelt Aquasil PE 1286	polyethylene dispersion in water		

Die Beschichtungsmittel können sowohl einzelnen als auch in Mischungen untereinander eingesetzt werden. In einer Ausführungsform der Erfindung werden dem oder den Beschichtungsmitteln Talkum und/oder Aluminiumsilikate wie z.B. Zeolithe, Feldspäte oder Feldspatvertreter zugefügt. Talkum =  $Mg_3(OH)_2/Si_4O_{10}$  auch Speckstein genannt.

Für die Beschichtung kann z.B. eine möglichst hochkonzentrierte, noch sprühfähige Flüssigkeit, wie z. B. eine bis 50 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines oder mehrerer der genannten Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden. Ebenso könne pulverförmige Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden.

5

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Diformiaten weitere Bestandteile enthalten. Die Wahl der weiteren Bestandteile richtet sich dabei nach dem gewählten Einsatzgebiet der so erhältlichen Zubereitungen. Als weitere Bestandteile im Sinne der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise folgende Stoffe genannt: Organischen Säuren, Vitamine, Carotinoide, Spurenelementen, Antioxidantien, Enzyme, Aminosäuren, Mineralstoffen, Emulgatoren, Stabilisatoren, Konservierungsmittel, Bindemittel, Antibackmittel und/oder Geschmacksstoffe.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen weiterhin enthalten mindestens eine kurzkettige Carbonsäure und/oder mindestens ein Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Ester der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Derivat der kurzkettigen Carbonsäure.

20 Unter kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können. Unter „kurzkettig“ im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, die bis zu 12 C-Atome enthalten, insbesondere bis zu 10 C-Atome, insbesondere bis zu 8 C-Atome.

25

Die kurzkettigen Carbonsäuren weisen üblicherweise ein Molekulargewicht kleiner 750 auf. Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbo-

30 hydrazid, Hydrazon, Hydrocam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim oder Nitril vorliegen.

Derivate der kurzkettigen Carbonsäuren sind Carbonsäuren, welche entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts einfach, zweifach, dreifach oder mehrfach substituiert sind.

35

Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C2-C8-Hydroxyalkyl, C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino, Carboxy- oder Imino-

5 gruppen. Bevorzugte Substituenten sind C1-C8-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen.

Als Beispiele für erfindungsgemäße kurzkettige Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Zitronensäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, o.m.p.-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentatricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure.

10  
15  
20

Als Salze der kurzkettigen Carbonsäuren seinen Alkali- und/oder Erdalkalisalze sowie Ammoniumsalze genannt. Als Alkalisalze seien genannt: Lithium, Natrium, Kalium und Caesium-salze. Besonders bevorzugt sind Natrium und/oder Kaliumsalze. Als Erdalkalisalze seinen genannt Calcium, Strontium und Magnesiumsalze, besonders bevorzugt sind Calcium- und Magnesiumsalze.

25

Als Ester der kurzkettigen Carbonsäuren seien die Ester mit Alkoholen genannt. Als Alkohole sind sowohl monofunktionelle als auch bifunktionelle sowie polyfunktionelle (mehr als 2 Hydroxylgruppen) geeignet. Als Alkohole sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkohole geeignet. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Exemplarisch seien genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butylalkohol, i-Butylalkohol. Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Geeignete Ester sind weiterhin Ester mit Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Glykole, exemplarisch sei

30  
35

1,2 Propandiol genannt oder Triole, wie beispielsweise Glycerol.



Bevorzugte Ester sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und Isopropyl-Ester.

5 Besonders bevorzugt ist der Einsatz der Säuren und/oder Salze und/oder Ester von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Fumarsäure, Salicylsäure, Zitronensäure, Milchsäure und/oder Weinsäure.

Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumpropionat.

10 Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von kurzkettigen Carbonsäuren, die als Beschichtungsmittel w) beschrieben sind.

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten kurzkettigen Carbonsäuren, Salze und/oder Ester in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

15

Geeignete Verbindungen sind die unter Beschichtungsmittel x) genannten Verbindungen.

20 In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Diformiaten Träger enthalten. In dieser Ausführungsform liegen die Diformiate bevorzugt an den Träger gebunden vor. Als Träger eignen sich „inerte“ Trägermaterialien, d.h. Materialien die keine negativen Wechselwirkungen mit den in der erfindungsgemäßen Zubereitung eingesetzten Komponenten zeigen. Selbstverständlich muss das Trägermaterial für die jeweilige Verwendungen als Hilfsstoff, z.B. in Tierfut-

25 termitteln, unbedenklich sein. Als Trägermaterialien eignen sich sowohl anorganische als auch organisch Träger. Als Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind zu nennen: niedermolekulare anorganische oder organische Verbindungen sowie höhermolekulare organische Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Beispiele für geeignete niedermolekulare anorganische Träger sind Salze, wie Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat Kieselgur oder Kieselsäure bzw.

30 Kieselsäurederivate, wie z.B. Siliziumdioxide, Silicate oder Kieselgele. Beispiele für geeignete organische Träger sind insbesondere Zucker, wie z. B. Glucose, Fructose, Saccharose sowie Dextrine und Stärkeprodukte. Als Beispiele für höhermolekulare organische Träger sind zu nennen: Stärke- und Cellulosepräparate, wie insbesondere

35 Maisstärke, Maisspindelmehl, gemahlene Reishüllen, Weizengrieskleie oder Getrei-

demehle, wie z. B. Weizen-, Roggen-, Gersten- und Hafermehl oder -Kleie oder Gemische davon.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Diformiaten Zuschlagstoffe enthalten. Unter "Zuschlagstoffen" werden Stoffe verstanden, die der Verbesserung der Produkteigenschaften, wie Staubverhalten, Fließeigenschaften, Wasseraufnahmefähigkeit und Lagerstabilität dienen. Zuschlagstoffe und/oder Mischungen davon können auf der Basis von Zuckern z.B. Lactose oder Maltodextrin, auf der Basis von Getreide- oder Hülsenfruchtprodukten z.B. Maisspindelmehl, Weizenkleie und Sojaschrot, auf der Basis von Mineralsalzen u.a. Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Kaliumsalze, sowie auch D-Pantothensäure oder deren Salze selbst (chemisch oder fermentativ hergestelltes D-Pantothensäuresalz) sein.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können die weiteren Bestandteile, Träger und Zuschlagstoffe in Mischungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen liegen üblicherweise in fester Form, wie z.B. Pulver, Agglomerat, Adsorbat, Granulat und/oder Extrudat vor. Die Pulver weisen üblicherweise eine mittlere Partikelgröße von 1 µm bis 10000 µm, insbesondere 20 µm bis 5000 µm auf.

Die mittlere Partikelgrößenverteilung wird wie folgt bestimmt:

Die pulverförmigen Produkte werden auf einem Gerät der Firma Malvern Instruments GmbH, Mastersizer S., Serial Number: 32734-08, untersucht. Zur Beschreibung der Breite der Partikelgrößenverteilung werden für die Pulver die Werte  $D(v,0.1)$ ,  $D(v,0.5)$  und  $D(v,0.9)$  bestimmt sowie die mittlere Partikelgröße der Verteilung  $D[4,3]$  angegeben.

### 30 Verfahren zur Herstellung

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen sind alle Verfahren geeignet, bei denen man Zubereitungen erhält, deren Oberfläche zumindest zu 50 % insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % bedeckt ist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen, bei dem man die Diformiate durch Desublimation des Beschichtungsmittels beschichtet.

5

Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmittel sublimiert und auf den zu beschichtenden Zubereitungen desublimiert, d.h. niedergeschlagen. Solche Verfahren sind aus der Literatur bekannt als Sublimations- oder Desublimationsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es das Beschichtungsmittel homogen und in gewünschten Schichtdicken aufzutragen. Das Verfahren der Sublimation und Desublimation ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Kapitel 4.1. Geeignete Verdampfer (Sublimatoren) sind solche wie in Ullmanns a.o.o Kapitel 5.1 beschrieben, Kondensatoren (Desublimatoren) wie in Kapitel 5.2 beschrieben, Apparateausführungen und Verschaltungen sind in den Abbildungen 5,6,7, 9 und 10 beschrieben auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Als weiterer möglicher Kondensator sei die Wirbelschicht genannt.

10

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei diesem Verfahren als Beschichtungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Stoffklasse x) eingesetzt.

20

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Diformiate bei dem man die Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in einem geeigneten Apparat vorlegt und mit einem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile, beschichtet.

25

Als geeignete Apparate seien exemplarisch genannt: Mischer, Wirbelschicht, Dragiertrommeln, Kugelcoater, etc..

30

Die vorteilhafterweise pulverförmig vorliegenden Diformiate (z.B. in kristalliner, amorpher Form, in Form von Adsorbaten, Extrudaten, Granulaten und oder Agglomeraten) werden hierbei in dem geeigneten Apparat, bevorzugt in einer Wirbelschicht oder einem Mischer vorgelegt. Die Diformiate werden, ggfls zusammen mit sogenannten Zuschlagstoffen und weiteren Bestandteilen vorgelegt. Pflugscharen, Schaufeln, Schnecken oder ähnliches sorgen für eine mehr oder minder intensive Produktdurchmi-

35

schung. Klassische Beispiele sind Pflugscharmischer, Konusschneckenmischer oder ähnliche Apparate.

- 5 Auch sehr flache, kasten- oder trogförmige Bauformen mit einer oder mehreren Schnecken sind einsetzbar. Weitere Bauformen sind schnelllaufende Mischer wie z.B. der Turbolizer ® Mixer/Coater von Hosokawa Micron B.V. sowie alle Arten von Trommelcoatern oder Dragiertrommeln.

- 10 Alternativ ist die Produktdurchmischung über eine Bewegung des gesamten Behälters möglich. Beispiele hierfür sind Taumelmischer, Trommelmischer oder ähnliches. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von pneumatischen Mixern. Die Mischung von Feststoffen ist beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000, Mixing of Solids beschrieben.

- 15 Die Beschichtung kann entweder direkt in dem Apparat nachgeschaltet durchgeführt werden.

- 20 Das genannte Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden (in entsprechend diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mixern)

- In Einzelfällen kann es erforderlich sein, beim Aufbringen des Beschichtungsmittels oder unmittelbar danach/davor Puderungsmittel wie Talkum, Silikate oder ähnliches zum Vermeiden von Verklebungen zuzugeben.

- 25 Die Dosierung/Zugabe des Beschichtungsmittels erfolgt ggfls zusammen mit weiteren Bestandteilen üblicherweise über Einrichtungen zum Auftropfen oder Aufdüsen. Beispiele hierfür sind Lanzen, Brauseköpfe, Einstoff- oder Mehrstoffdüsen, in seltenen Fällen rotierende Tropf- oder Zerstäubungseinrichtungen. Im einfachsten Fall ist die  
30 Zugabe auch lokal als konzentrierter Strahl möglich.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Diformiate bei dem man Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt und Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt.

In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird das zunächst feste Beschichtungsmittel in einen geeigneten Apparat gegeben und infolge einer Wandbeheizung des Apparats oder der Welle oder infolge des mechanischen Energieeintrags geschmolzen oder erweicht. Die Diformiate und gegebenenfalls weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe werden zugegeben und mit dem geschmolzenen oder erweichten Beschichtungsmittel überzogen.

In einer Ausführungsform dieses Verfahrens werden zusätzlich zum werden Beschichtungsmittel Träger im Mischer vorgelegt und ggfls. vorgemischt und infolge hohem mechanischem Energieeintrags im selben oder in separaten Apparaten (Beispiele sind alle bereits genannten Mischer aber auch langsamlaufende Mühlen und Trockner) werden die Diformiate sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen beschichtet.

Die Zugabe der Beschichtungsmittel kann bei Überdruck, Normaldruck oder bei Unterdruck gegen Atmosphäre, vorzugsweise bei Normaldruck und Unterdruck erfolgen.

In einzelnen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Diformiate sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe und/oder das Beschichtungsmittel vorzuheizen oder zu kühlen (Veränderung von Viskosität, Veränderung der Benetzungseigenschaften, Beeinflussung der Erstarrungseigenschaften) sowie Wärme über die Behälterwand und/oder die Mischwerkzeuge zuzuführen oder zu entziehen. In einzelnen Fällen kann es erforderlich sein, Wasser- oder Lösungsmitteldämpfe abzuführen. Eine Veränderung der Benetzungseigenschaften kann auch durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen wie Emulgatoren oder ähnliches erreicht werden.

Zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften kann es vorteilhaft sein, den Mischer zu evakuieren sowie ggfls mit Schutzgas zu überdecken. In Abhängigkeit vom Beschichtungsmaterial ist dies mehrfach zu wiederholen.

Die Zugabe der Diformiate, ggls. weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen sowie der Beschichtungsmittel kann bei Bedarf an unterschiedlichen Orten im Apparat erfolgen.

5

Der Zugabeort für Beschichtungsmittel oder Zuschlagstoffe wird entsprechend der Anforderungen variiert und vom Fachmann ausgewählt. Die oben beschriebenen Einrichtungen zum Auftropfen oder Aufdüsen sind je nach Bedarf über der Produktschicht (Topsprayverfahren) angeordnet oder in die Produktschicht eingetaucht (von der Seite  
10 über Apparatewände oder von unten über Apparate- oder Wirbelböden) angeordnet.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen diskontinuierlich oder kontinuierlich in Wirbelschichten erfolgen. Die Bewegung der Partikeln erfolgt durch das gegebenenfalls heiße oder gekühlte Wirbelgas. Als Wirbelgas sind z.B. Luft oder auch Inertgas  
15 (z.B. Stickstoff) geeignet. In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, über die Behälterwand sowie über in die Wirbelschicht eingetauchte Wärmetauscherflächen Wärme zuzuführen oder zu entziehen. Geeignete Wirbelschichten sowie die erforderliche Peripherie sind Stand der Technik.

20

Die diskontinuierliche oder kontinuierliche Dosierung und gegebenenfalls die Vorheizung der Diformiate, gegebenenfalls der weiteren Bestandteile und Zuschlagstoffe erfolgt durch oben beschriebenen Einrichtungen, die dem Fachmann bekannt sind.

25

Beispielsweise können die Diformiate in einem Wirbelbett vorgelegt werden. Diese werden verwirbelt und durch Aufsprühen einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion oder einer Schmelze eines geeigneten Beschichtungsmittels beschichtet.

30

Hilfreich sind nach dem Stand der Technik bekannte Einbauten, welche eine gezielte Durchmischung des zu beschichtenden Feststoffs unterstützen. Beispiele hierfür sind drehende Verdrängungskörper, Wursterrohre aber auch speziell gefertigte Wirbelbodgeometrien (Neigung und/oder Perforierung des Bodens) oder die Unterstützung der gezielten Feststoffbewegung durch sinnvoll angeordnete Düsen, z.B. tangential  
35 angeordnete Einstoff- oder Zweistoff oder Mehrstoffdüsen.

Die Herstellung von beschichteten Zubereitungen, enthaltend Diformiate kann in Einzelfällen vorteilhaft in Kombination von Mischer und Wirbelschicht erfolgen.

- 5 Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Diformiate bei dem Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel dispergiert und anschließend die so erhaltenen Dis-

10

In einer Ausführungsform dieses Verfahren können die Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Form einer Schmelze eingesetzt werden.

- 15 In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen erhalten, indem man die Diformiate (und gegebenenfalls die weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffe) in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel suspendiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerstäubt und/oder zerteilt und er-
- 20 starren lässt. Geeignete Beschichtungsmittel in Form von Schmelzen sind Stoffe deren Schmelzpunkt kleiner ist als der Schmelzpunkt der zu suspendierenden Diformiate. Beispielsweise seien genannt Fette, Wachse, Öle, Lipide, lipidartige und lipidlösliche Substanzen mit entsprechenden Schmelzpunkten.

- 25 Diese Suspensionen werden anschließend in einem Kaltgasstrom –mit und ohne Verwendung von Bepuderungsmitteln – zerstäubt, so dass beschichtete Zubereitungen, enthaltend Diformiate, entstehen. Diese Verfahren sind dem Fachmann beispielsweise unter den Begriffen Sprühkühlung, Sprüherstarrung, Prillen oder Schmelzeverkapselung sowie Erstarren auf Kühlbändern, -walzen, Pastilliertellern und –bändern be-

30

Bevorzugt werden die Schmelzen in einem ersten Schritt hergestellt, bevor die Diformiate zugegeben und suspendiert werden. Das Suspendieren kann batchweise im Rührkessel oder auch kontinuierlich in z.B. dafür geeigneten Pumpen oder infolge ausreichend hoher Turbulenz einfach in Injektoren und Rohrleitungen erfolgen. Möglich ist

35 auch der Einsatz statischer Mischer. Die Schutzbeheizung der erforderlichen Anlagen-

teile – einschließlich der Leitungen und Zerstäubungsorgane – ist dem Fachmann bekannt.

5 Als Kühlgas kommen bevorzugt Luft und Stickstoff in Frage. Die Gasführung kann im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom erfolgen. Das Verfahren kann in klassischen Sprüh-, Prilltürmen oder sonstigen Behältern durchgeführt werden. Wirbelschichten mit und ohne Hold-up sind ebenfalls geeignet. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Die Abtrennung des Feststoffs ist z.B. in Zyklonen oder Filtern möglich. Alternativ ist das Auffangen des Feststoffs mit und ohne Nachkühlung  
10 in Wirbelschichten oder Mischern denkbar.

Als Zerstäubungsorgane sind Düsen (Ein- und Zweistoffdüsen oder Sonderbauformen) sowie Zerstäuberräder oder Zerstäuberscheiben oder –teller oder Zerstäuberkörbe - oder Sonderbauformen hiervon - geeignet.

15

In einer weiteren Ausführungsform zerstäubt und erstarrt man die so erhältlichen Dispersionen in Flüssigkeiten, in denen weder die Diformiate noch die Beschichtungsmittel löslich sind. Eine klassische Festflüssigtrennung mit anschließender Trocknung führen zur erfindungsgemäßen Zubereitung.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Diformiate, bei dem man Diformiate, ggfls. weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen in einem Beschichtungsmittel, insbesondere einem lipophilen Beschichtungsmittel dispergiert, in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und  
25 Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide emulgiert und anschließend einer Sprühtrocknung unterwirft.

30 Bei diesem Verfahren werden bevorzugt sehr feinkörnige Diformiate eingesetzt, die beispielsweise durch Fällung, Kristallisation, Sprühtrocknung oder Mahlung erhalten werden.



In einer Ausführungsform können den Diformiaten vor der Dispergierung in der lipophilen Komponente ein oder mehrere Emulgatoren und/oder Stabilisatoren zugegeben werden.

- 5 Als lipophile Beschichtungsmittel eignen sich Schmelzen aus Fetten, Ölen, Wachsen, Lipiden, lipidartigen und -lipidlöslichen Stoffen mit einem Schmelzpunkt der kleiner ist als der Schmelzpunkt der eingesetzten Diformiate.

- 10 Die so erhaltenden Dispersionen (die Diformiate enthaltende Öltröpfchen) werden in einem anschließenden Verfahrensschritt in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide vorzugsweise Maisstärke emulgiert. Die so erhaltenen Emulsionen werden einer Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung un-  
15 terworfen.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen die Diformiate an einen Träger gebunden.

- 20 Die Herstellung der Träger gebundenen Zubereitungen erfolgt nach dem Fachmann bekannten Herstellungsverfahren, wie z.B. durch Adsorption der erfindungsgemäßen Zubereitungen in flüssiger Form an die Trägersubstanzen.

### Anwendung

- 25 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich zur Verwendung in Futtermittel für Tiere (Tierfuttermitteln). Beispielsweise seien genannt: Schweine, Kühe, Geflügel und Haustiere, insbesondere Ferkel, Zuchtsauen, Mastschweine und Kälber.

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Tier-  
30 futtermitteln in Form von Futtermittelzusatzstoffen.

Futtermittelzusatzstoffe sind gemäß Futtermittelgesetz insbesondere solche Stoffe, die einzeln oder in Form von Zubereitungen dazu bestimmt sind, Futtermitteln zugesetzt zu werden, um

- 5       - die Beschaffenheit der Futtermittel oder der tierischen Erzeugnisse zu beeinflussen,
- den Bedarf der Tiere an bestimmten Nähr- oder Wirkstoffen zu decken oder die tierische Erzeugung zu verbessern, insbesondere durch Einwirkung auf die Magen- und Darmflora oder die Verdaulichkeit der Futtermittel oder durch Verringerung von Belästigungen durch Ausscheidungen der Tiere, oder
- 10     - besondere Ernährungszwecke zu erreichen oder bestimmte zeitweilige ernährungsphysiologische Bedürfnisse der Tiere zu decken.

Als Futtermittelzusatzstoffe gelten weiterhin Stoffe, die durch Rechtsverordnung nach § 4 Abs. 1 Nr. 3 Buchstabe b des Futtermittelgesetzes als Zusatzstoffe zugelassen  
15   sind.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Prä-  
mixen für Tierfuttermittel. Prämixe sind Mischungen von Mineralstoffen, Vitaminen,  
Aminosäuren, Spurenelementen sowie ggfls. Enzymen. Mit der erfindungsgemäßen  
20   Zubereitungen ist es möglich Prämixe, enthaltend Diformiate herzustellen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstel-  
lung eines Diformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes,  
dadurch gekennzeichnet, dass man

25

- (i) eine beschichtete Zubereitung enthaltend Diformiate zu einem Prämix gibt
- (ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels  
und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

30   Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als sogenannte „A-  
cidifier“. Unter Acidifier werden solche Stoffe verstanden, die den pH-Wert absenken.  
Dabei sind sowohl solche Stoffe umfasst, die den pH-Wert im Substrat (z.B. Tierfutter)  
absenken als auch solche die den pH-Wert im Magen-Darm Trakt des Tier absenken.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Leistungsförderer. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Leistungsförderer für Schweine und Geflügel eingesetzt.

- 5 Tierfuttermittel werden so zusammengesetzt, dass der entsprechende Bedarf an Nährstoffen für die jeweilige Tierart optimal gedeckt wird. Im allgemeinen werden pflanzliche Futtermittelkomponenten wie Mais-, Weizen- oder Gerstenschrot, Soja-
- 10 vollbohnsenschrot, Sojaextraktionsschrot, Leinextraktionsschrot, Rapsextraktionsschrot, Grünmehl oder Erbsenschrot als Rohproteinquellen gewählt. Um einen entsprechenden Energiegehalt des Futtermittels zu gewährleisten, werden Sojaöl oder andere tierische oder pflanzliche Fette zugegeben. Da die pflanzlichen Proteinquellen einige essentielle Aminosäuren nur in unzureichender Menge beinhalten, werden Futtermittel häufig mit Aminosäuren angereichert. Hierbei handelt es sich vor allem um Lysin und Methionin. Um die Mineralstoff- und Vitaminversorgung der Nutztiere zu gewährleisten,
- 15 werden außerdem Mineralstoffe und Vitamine zugesetzt. Die Art und Menge der zugesetzten Mineralstoffe und Vitamine hängt von der Tierspezies ab und ist dem Fachmann bekannt (s. z.B. Jeroch et al., Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere, Ulmer, UTB). Zur Deckung des Nährstoff- und Energiebedarfs können Alleinfut-
- 20 ter verwendet werden, die alle Nährstoffe im bedarfsdeckenden Verhältnis zueinander enthalten. Es kann das einzige Futter der Tiere bilden. Alternativ kann zu einem Körnerfutter aus Getreide ein Ergänzungsfutter gegeben werden. Hierbei handelt es sich um eiweiß-, mineralstoff- und vitaminreiche Futtermischungen, die das Körnerfutter sinnvoll ergänzen.
- 25 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich weiterhin als Konservierungsmittel, insbesondere als Konservierungsmittel für Grünfutter und/oder Tierfutter.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen vorteilhafterweise bei der Herstellung von Silage eingesetzt werden können. Sie beschleunigen die Milchsäuregärung bzw. Verhindern ein Nachgären. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung

30 betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen als Silierungsmittel (Silierhilfsmittel).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen in Düngemitteln.

35

## Beispiele

Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozent

5

Partikelgrößenverteilung:

Die erhaltenen pulverförmigen Produkte wurden auf einem Gerät der Firma Malvern Instruments GmbH, Mastersizer S, Serial Number: 32734-08, untersucht. Zur Beschreibung der Breite der Partikelgrößenverteilung wurden für die Pulver die Werte  $D(v,0.1)$ ,  $D(v,0.5)$  und  $D(v,0.9)$  bestimmt sowie die mittlere Partikelgröße der Verteilung  $D[4,3]$  angegeben.

10

In den Beispielen 1 bis 4 wurden Kaliumdiformiat-Kristalle eingesetzt, die bereits 2,5 % Tefacid und/oder 0,8 % Sipernat 22 enthielten. Die gemessenen Partikelgrößenverteilung dieser zu coatenden Kristalle lässt sich folgendermaßen angeben (die Werte in Klammern kennzeichnen eine zweite eingesetzte Charge):

15

20

$D(v,0.1)$	=	208 $\mu\text{m}$	(223 $\mu\text{m}$ )
$D(v,0.5)$	=	402 $\mu\text{m}$	(440 $\mu\text{m}$ )
$D(v,0.9)$	=	666 $\mu\text{m}$	(726 $\mu\text{m}$ )
$D[4,3]$	=	419 $\mu\text{m}$	(458 $\mu\text{m}$ )

Die Partikelgrößenverteilung von Kompaktat und Sprühgranulat wurden über eine Siebanalyse ermittelt.

25 Tefacid<sup>®</sup> (Karlshamns) = Palm Kernel Oil = Tefaci Palmic 90 (CAS Nr. 57-10-3)  
Sipernat<sup>®</sup> 22 (Degussa) = Kieselsäure

Beispiel 1a: Coating von Kaliumdiformiat-Kristallen im Mischer

30 In einem beheizbaren Pflugschermischer (Loedige Typ M5 GR) wurden 2500 g Kaliumdiformiat-Kristalle ( $D[4,3] = 419 \mu\text{m}$ ) vorgelegt und unter Rühren bei ca. 60 U/min innerhalb von ca. 15 min auf 53 °C erwärmt.

Parallel hierzu wurden 441 g Tefacid<sup>®</sup> im Trockenschrank auf 76 °C erwärmt und aufgeschmolzen.

35

Das flüssige Tefacid® wurde danach innerhalb von wenigen Minuten in den Pflugscharmischer gegossen. Im Anschluss daran wurde bei gleicher Drehzahl von 60 U/min des Pflugscharmischers 10 Minuten die Mischung homogenisiert.

5

Der Pflugscharmischer wurde anschließend von Heizen auf Kühlen umgestellt, indem Kaltwasser durch den Doppelmantel geleitet wurde. Unter Rühren wurden die gecoateten Kaliumdiformiat-Kristalle abgekühlt und ausgetragen. Man erhielt gecoatete Kaliumdiformiat -Kristalle mit folgender Zusammensetzung:

10 85 % Kaliumdiformiat -Kristalle, 15 % Tefacid-Coating

Beispiele 1b bis 1f:

Vorgehen analog zu Beispiel 1a. Alle Beispiele wurden im Pflugscharmischer gefahren  
15 und führten zu gecoateten Produkten mit folgender Zusammensetzung:  
85 % Kaliumdiformiat -Kristalle, 15 % Coating

Beispiel	Coatingmaterial	Temperatur im Mischer	Temperatur Coatingmaterial vor Zugabe in den Mischer
1a	Tefacid	53 °C	76 °C
1b	Cutina CP	40 °C	63 °C
1c	Japanwachtersatz	43 °C	52 °C
1d	Edenor NHTI-G	46 °C	63°C
1e	Vegeol PR 267	58 °C	77°C
1f	Vegeol PR 265	57 °C	76°C

Beispiel 2a: Coating von Kaliumdiformiat -Kristallen in der Wirbelschicht

20

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um Kaliumdiformiat -Kristalle mit einer mittleren Partikelgröße D[4,3] von ca. 400 - 500 µm.

Als Coatingmaterial wurde Cutina CP® verwendet.

25

Für die Versuchsdurchführung stand ein Laborwirbelbett der Fa. Niro- Aeromatic, Typ MP-1, zur Verfügung. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

5

Die im Wirbelbett vorgelegten Kaliumdiformiat -Kristalle (750 g) wurde unter Wirbeln mit einer Luftmenge von 30 m<sup>3</sup>/h auf ca. 40 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Coatingmaterial (132 g) wurde im Becherglas in einem Ölbad bei 70 °C aufgeschmolzen und bei 2 bar Sprühdruk mit beheiztem Sprühgas durch Unterdruckeinsaugung über eine beheizte Leitung mit einer 1,2 mm Zweistoffdüse auf die Kaliumdiformiat -Kristalle aufgesprüht. Während des Sprühprozesses wurde die Luftmenge auf ca. 80 m<sup>3</sup>/h erhöht, um eine gute Durchmischung und eine gleichmäßige Coatingschicht zu gewährleisten. Die Sprühdauer betrug 10 min, wobei die Produkttemperatur ca. 40 °C betrug.

10

Bei einer Zulufttemperatur von 35 °C wurde das gecoatete Material in der Wirbelschicht auf eine Temperatur von unter 40 °C abgekühlt und ausgetragen. Man erhielt gecoatete Kaliumdiformiat -Kristalle mit folgender Zusammensetzung:  
85 % Kaliumdiformiat -Kristalle, 15 % Cutina CP-Coating.

20 Beispiele 2b bis 2e:

Vorgehen analog zu Beispiel 2a. Alle Beispiele wurden in der Laborwirbelschicht MP 1 gefahren und führten zu gecoateten Produkten mit folgender Zusammensetzung:  
85 % Kaliumdiformiat -Kristalle, 15 % Coating

25

Beispiel	Coatingmaterial	Produkttemperatur in der Wirbelschicht	Temperatur Coatingmaterial vor Zugabe in die Wirbelschicht
2a	Cutina CP	40 °C	70 °C
2b	Japanwachtersatz	30 °C	75 °C
2c	Japanwachtersatz	40 °C	75 °C
2d	Edenor NHTI-G	48 °C	80°C
2e	Tefacid	45 °C	80°C

Beispiel 3a: Coating von Kaliumdiformiat -Kristallen in der Wirbelschicht mit Polymeren

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um Kaliumdiformiat -Kristalle mit einer mittleren Partikelgröße  $D[4,3]$  von ca. 400 bis 500  $\mu\text{m}$ .

5

Als Coatingmaterial wurde Kollicoat EMN 30 D verwendet.

Für die Versuchsdurchführung stand ein Laborwirbelbett der Fa. Niro- Aeromatic, Typ MP-1, zur Verfügung. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

Die im Wirbelbett vorgelegten Kaliumdiformiat -Kristalle (750 g) wurde unter Wirbeln mit einer Luftmenge von 30  $\text{m}^3/\text{h}$  auf ca. 25 - 30 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Coating-material (440 g Kollicoat EMN 30 D entspricht 132 g Feststoff ) wurde bei 1,5 bar Sprühdruk mit einer 1,2 mm Zweistoffdüse auf die Kaliumdiformiat -Kristalle aufgesprüht. Während des Sprühprozesses wurde die Luftmenge auf ca. 50  $\text{m}^3/\text{h}$  erhöht, um eine gute Durchmischung und eine gleichmäßige Coatingschicht zu gewährleisten. Die Sprühdauer betrug 50 min. Man erhielt gecoatete Formi-Kristalle mit der Zusammensetzung: 85 % Kaliumdiformiat -Kristalle, 15 % Kollicoat EMN 30 D - Coating.

Beispiele 3b bis 3f:

Vorgehen analog zu Beispiel 3a. Alle Beispiele wurden in der Laborwirbelschicht MP 1 gefahren und führten zu gecoateten Produkten mit folgender Zusammensetzung:

- 5 85 % Kaliumdiformiat -Kristalle, 15 % Coating

Beispiel	Coatingmaterial	Produkttemperatur in der Wirbelschicht
3a	Kollicoat EMN 30 D	< 30 °C
3b	Kollicoat MAE 30 DP + 15 % Triethylcitrat	< 43 °C
3c	Diofan 233 D	< 41 °C
3d	Acronal S 600	< 41 °C
3e	Aquasil PE 1286	< 41 °C
3f	Poligen WE 3	< 51 °C

Beispiele 4a bis 4t: Coating von Kaliumdiformiat -Kristallen in der Wirbelschicht –  
Variation der Coatingdicke

10

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um Kaliumdiformiat -Kristalle mit einer mittleren Partikelgröße D[4,3] von ca. 400 bis 500 µm.

- 15 Für die Versuchsdurchführung stand ein Laborwirbelbett der Fa. Niro- Aeromatic, Typ MP-1, zur Verfügung. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

Vorgehen analog Beispiel 2a.

- 20 Die Temperatur des Coatingmaterial vor Zugabe in die Wirbelschicht lag in den Beispielen 4a bis 4t bei jeweils 80 °C.



Beispiel	Rezeptur		Coating-material	Produkttemperatur in der Wirbelschicht in (°C)	Zersetzung mit CaCO <sub>3</sub> Gasentwicklung in mL		
	Coating (%)	Kalium- diformat (%)			200 min.	500 min.	1000 min.
4 a	5,0	95,0	Tefacid	52-57	15	52	80
4 b	10,0	90,0	Tefacid	53-56	2	33	72
4 c	15,0	85,0	Tefacid	54-56	3	20	28
4 d	5,0	95,0	Vegeol PR-267	46-48	2	25	60
4 e	10,0	90,0	Vegeol PR-267	44-46	0	0	0
4 f	15,0	85,0	Vegeol PR-267	44-46	0	0	0
4 g	5,0	95,0	Vegeol PR-272	48	0	0	0
4 h	10,0	90,0	Vegeol PR-272	47-51	0	0	0
4 i	15,0	85,0	Vegeol PR-272	46-51	0	0	0
4 j	15,0	85,0	Vegeol PR-273	50-53	0	0	0
4 k	15,0	85,0	Vegeol PR-274	50-54	0	0	0
4 l	15,0	85,0	Vegeol PR-275	53-56	0	0	0
4 m	15,0	85,0	Vegeol PR-276	46-50	0	0	0
4 n	5,0	95,0	Vegeol PR-277	47-51	0	0	0
4 o	15,0	85,0	Vegeol PR-277	45-52	0	0	0
4 q	5,0	95,0	Vegeol PR-278	51-53	0	8	26
4 r	15,0	85,0	Vegeol PR-278	48-51	0	0	0
4 s	5,0	95,0	Vegeol PR-279	51-52	0	0	0
4 t	15,0	85,0	Vegeol PR-279	49-53	0	0	0

Die Messung der CO<sub>2</sub> Entwicklung wurde wie in der Beschreibung angegeben durchgeführt.

5

Als Kontrollwert wurde die CO<sub>2</sub> Entwicklung von Kaliumdiformiat gemessen: sie betrug > 100 ml nach 200 Minuten Messzeit.

10 Ausgangsmaterial für die Coatingversuche der Beispiele 5 und 6 sind sprühgranulierte Kaliumdiformiat-Trockenpulver mit einer Partikelgröße von 400 µm bis 2000 µm, die im folgenden als Kaliumdiformiat Sprühgranulat bezeichnet werden.

Beispiel 5 : Coating von sprühgranulierten Kaliumdiformiat partikeln im Mischer

5 In einem beheizbaren Pflugscharmischer (Loedige Typ M5 GR) wurden 2000 g Kaliumdiformiat -Sprühgranulat vorgelegt und unter Rühren bei ca. 60 U/min innerhalb von ca. 15 min auf 53 °C erwärmt.

Parallel hierzu wurden 353 g Tefacid® im Trockenschrank auf 76 °C erwärmt und aufgeschmolzen.

10

Das flüssige Tefacid wurde danach innerhalb von wenigen Minuten in den Pflugscharmischer gegossen. Im Anschluss daran wurde bei gleicher Drehzahl von 60 U/min des Pflugscharmischers 10 Minuten die Mischung homogenisiert.

15 Der Pflugscharmischer wurde anschließend von Heizen auf Kühlen umgestellt, indem Kaltwasser durch den Doppelmantel geleitet wurde. Unter Rühren wurde das gecoatete Kaliumdiformiat -Granulat abgekühlt und ausgetragen. Man erhielt gecoatetes Kaliumdiformiat -Sprühgranulat mit folgender Zusammensetzung:  
85 % Kaliumdiformiat -Sprühgranulat, 15 % Tefacid-Coating

20 Beispiel 6: Coating von Kaliumdiformiat - Sprühgranulat im Mischer – Zugabe von Talkum zum Coatingmaterial

25 In einem beheizbaren Pflugscharmischer (Loedige Typ M5 GR) wurden 2000 g Kaliumdiformiat -Sprühgranulat vorgelegt und unter Rühren bei ca. 60 U/min innerhalb von ca. 15 min auf 53 °C erwärmt.

Parallel hierzu wurden 353 g Tefacid® im Trockenschrank auf 76 °C erwärmt und aufgeschmolzen. Das flüssige Tefacid® wurde in drei gleich große Portionen geteilt (je 118 g) und es wurden zwei Portionen Talkum (je 118 g) bereitgestellt.

30

Innerhalb von ca. einer halben Minute wurden 118 g flüssiges Tefacid® in den Pflugscharmischer gegossen. 3 Minuten homogenisiert und anschließend die erste Portion Talkum (118 g) ergänzt. Wiederum 3 Minuten untergerührt. Wieder Tefacid® zugeben, gleiche Handhabung wie bei der ersten Zugabe. Erneut Talkum zugeben und zum

35 Schluss das letzte Drittel Tefacid® zugefügt.

Das mit Talkum versetzte gecoatete Kaliumdiformiat -Granulat wurde 5 min bei 60 U/min und beheiztem Doppelmantel homogenisiert.

- 5 Der Pflugscharmischer wurde anschließend von Heizen auf Kühlen umgestellt, indem Kaltwasser durch den Doppelmantel geleitet wurde. Unter Rühren ( 15 min) wurde das gecoatete Kaliumdiformiat -Granulat abgekühlt und ausgetragen. Man erhielt gecoatetes Kaliumdiformiat -Sprühgranulat mit folgender Zusammensetzung:  
77,2 % Kaliumdiformiat -Sprühgranulat, 13,6 % Tefacid-Coating, 9,2 % Talkum

- 10 Ausgangsmaterial für die Coatingversuche des Beispiels 7 ist kompaktiertes Kaliumdiformiat -Trockenpulver mit einer Partikelgröße von 1000 µm bis 2000 µm, die im folgenden als Kaliumdiformiat -Kompaktat bezeichnet werden. Das Kompaktat wurde aus Kaliumdiformiat -Kristallen erzeugt.

- 15 Beispiel 7: Coating von Kaliumdiformiat -Kompaktaten im Mischer

In einem beheizbaren Pflugscharmischer (Loedige Typ M5 GR) wurden 2000 g Kaliumdiformiat -Kompaktat vorgelegt und unter Rühren bei ca. 60 U/min innerhalb von ca. 15 min auf 53 °C erwärmt.

20

Parallel hierzu wurden 353 g Tefacid® im Trockenschrank auf 76 °C erwärmt und aufgeschmolzen.

- 25 Das flüssige Tefacid® wurde danach innerhalb von wenigen Minuten in den Pflugscharmischer gegossen. Im Anschluss daran wurde bei gleicher Drehzahl von 60 U/min des Pflugscharmischers 10 Minuten die Mischung homogenisiert.

- Der Pflugscharmischer wurde anschließend von Heizen auf Kühlen umgestellt, indem Kaltwasser durch den Doppelmantel geleitet wurde. Unter Rühren wurde das gecoatete Kaliumdiformiat-Kompaktat abgekühlt und ausgetragen. Man erhielt gecoatetes Kaliumdiformiat -Kompaktat mit folgender Zusammensetzung:

30

85 % Kaliumdiformiat-Kompaktat, 15 % Tefacid-Coating

## Ansprüche

## 1. Beschichtete Zubereitung, enthaltend

5                    mindestens ein Diformiat der allgemeinen Formel  
                     $\text{XH}(\text{COOH})_2$ , wobei  $\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$  bedeutet.

10                  2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Diformiat Kaliumdiformiat eingesetzt wird.

                    3. Zubereitung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung weitere Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe und/oder Träger enthält.

15                  4. Zubereitungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsmittel wenigstens eine Verbindung eingesetzt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

20                  a) Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 400 bis 15 000, wie z.B. 400 bis 10 000:

                    b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren mit einem zahlenmäßigen Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymere von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen.

25                  c) Substituierte Polystyrole, Maleinsäurederivate und Styrolmaleinsäurecopolymere

                    d) Polyvinylpyrrolidone mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 7 000 bis 1 000 000;

                    e) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000

30                  f) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10 000 bis 200 000, Polyphthalsäurevinylester

                    g) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80 000.

35                  h) Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere und Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere,

- i) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 250 000 bis 700 000 ggfl.s Stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon
- j) Polyalkylenen, insbesondere Polyethylenen
- k) Phenoxyessigsäure-Formaldehyd-Harz
- 5 l) Cellulosederivate, wie Ethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Celluloseacetatphthalat
- m) tierische, pflanzliche oder synthetische Fette
- n) Tierische, pflanzliche oder synthetische Wachse oder chemisch modifizierte tierische, pflanzliche Wachse wie Bienenwachs, Candelillawachs, Carnaubawachs, Montanesterwachs und Reiskeimölwachs, Walrat, Lanolin, Jojobawachs, Sasolwachs, Japanwachs oder Japanwachersatz.
- 10 o) Tierische und pflanzliche Proteine wie z.B. Gelatine, Gelatinederivate, Gelatineersatzstoffe, Casein, Molke, Keratin, Sojaprotein; Zein und Weizenprotein
- 15 p) Mono- und Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide, z.B. Stärken, modifizierte Stärken sowie Pektine, Alginate, Chitosan, Carrageene
- q) Pflanzliche Öle, z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim-, Oliven-, Raps(samen)-, Lein-, Ölbaum-, Kokos-, (Öl)Palmkernöl und Palmöl.
- r) Synthetische oder halbsynthetische Öle, z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle
- 20 s) Tierische Öle wie z.B. Hering-, Sardine- und Walöl
- t) Gehärtete (hydrierte oder teilhydrierte) Öle/Fette wie z.B. von den oben genannten, insbesondere hydriertes Palmöl, hydriertes Baumwollsaatöl, hydriertes Sojaöl
- 25 u) Lackcoatings wie z.B. Terpene, insbesondere Schellack, Tolubalsam, Perubalsam, Sandarak, und Silikonharze
- v) Fettsäuren, sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte C6 bis C24-Carbonsäuren
- w) Kieselsäuren
- 30 x) Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.

5. Zubereitungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 1 µm bis 10 000 µm, insbesondere 20 µm bis 5000 µm vorliegt.
- 5 6. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man
- (i) mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls unter Zumischung weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe vorlegt
  - 10 (ii) die so erhaltene Mischung mit einem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen beschichtet.
7. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man
- 15 (i) Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt
  - (ii) mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt
- 20 8. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man die Diformiate vor der Beschichtung auf ein Trägermaterial aufbringt.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man
- (i) mindestens ein Diformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel dispergiert
  - 30 (ii) die so erhaltenen Dispersionen zerteilt und erstarrt.
10. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man

- (i) mindestens ein Diformiate gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagsstoffen in einem Beschichtungsmittel, insbesondere einem lipophilen Beschichtungsmittel dispergiert,
- 5 (ii) in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide emulgiert
- 10 (iii) und einer Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterwirft.
11. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man mindestens ein Diformiat durch Desublimation des Beschichtungsmittels beschichtet.
- 15 12. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Prämixen für Tierfuttermitteln.
- 20 13. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Futtermittelzusatzstoffen und/oder Tierfuttermitteln, insbesondere für Schweine, Geflügel und Kälber.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Diformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (i) eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur einem Prämix gibt
- (ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.
- 30 15. Tierfuttermittel enthaltend eine Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche.
16. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Leistungsförderer und/oder Wachstumsförderer.

17. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Acidifier.
- 5 18. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Konservierungsmittel.
19. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Siliermittel.
- 10 20. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Düngemitteln.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07250

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23K3/03 A23P1/04 A23K1/16 C07C53/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23K A23P C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, FSTA

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 935 625 A (PLOENES FRANZ ET AL) 10 August 1999 (1999-08-10) column 2, line 39 -column 4, line 60 claims 1-5	1-20
A	WO 99 12432 A (BASF AG ;KAESLER BRUNO (DE); MEYER JOACHIM (DE); BROECKEL ULRICH ( ) 18 March 1999 (1999-03-18) page 2, line 18 -page 4, line 28 page 6, line 7 -page 8, line 29 page 9, line 21-39	1-20
A	US 6 132 796 A (RINGDAL OLE ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) column 1, line 21 -column 2, line 35 -/--	1-20



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2003

Date of mailing of the international search report

09/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couzy, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07250

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 726 159 A (RHONE POULENC NUTRITION ANIMAL) 3 May 1996 (1996-05-03) page 3, line 20 -page 5, line 20 ----	1-20
A	DE 195 31 782 A (BASF AG) 6 March 1997 (1997-03-06) column 2, line 7-11 column 1, line 36-68 ----	1-20
A	GIBBS B F ET AL: "ENCAPSULATION IN THE FOOD INDUSTRY: A REVIEW" INTERNATIONAL JOURNAL OF FOOD SCIENCES AND NUTRITION, CARFAX PUBLISHING LTD, GB, vol. 50, no. 3, 1999, pages 213-224, XP009013399 ISSN: 0963-7486 page 214, column 2, paragraph 3 page 218, column 2, paragraphs 1-3 -----	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07250

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5935625	A	10-08-1999	NO 951883 A	13-11-1996
			AU 709672 B2	02-09-1999
			AU 5781696 A	29-11-1996
			BG 102089 A	31-07-1998
			BR 9608833 A	15-06-1999
			CA 2220672 A1	14-11-1996
			CN 1187759 A ,B	15-07-1998
			CZ 9703506 A3	18-03-1998
			DE 825818 T1	25-06-1998
			EA 406 B1	24-06-1999
			EP 1273238 A2	08-01-2003
			EP 0825818 A1	04-03-1998
			ES 2114515 T1	01-06-1998
			HU 9801943 A2	30-11-1998
			JP 11504818 T	11-05-1999
			LT 97176 A ,B	25-03-1998
			WO 9635337 A1	14-11-1996
			NZ 308235 A	29-04-1999
			PL 323476 A1	30-03-1998
			RO 117141 B1	30-11-2001
			SK 150497 A3	08-04-1998
WO 9912432	A	18-03-1999	DE 19739319 A1	11-03-1999
			AT 207705 T	15-11-2001
			CZ 20000826 A3	14-06-2000
			DE 59801993 D1	06-12-2001
			WO 9912432 A1	18-03-1999
			EP 1014807 A1	05-07-2000
			ES 2167100 T3	01-05-2002
			HU 0004043 A2	28-03-2001
			NO 20001174 A	07-03-2000
			PL 336591 A1	03-07-2000
- US 6132796	A	17-10-2000	NO 964645 A	04-05-1998
			AU 4794997 A	29-05-1998
			CN 1235521 A	17-11-1999
			EP 0957690 A1	24-11-1999
			JP 2001503626 T	21-03-2001
			WO 9819560 A1	14-05-1998
			NZ 335458 A	26-01-2001
			RU 2201104 C2	27-03-2003
FR 2726159	A	03-05-1996	FR 2726159 A1	03-05-1996
DE 19531782	A	06-03-1997	DE 19531782 A1	06-03-1997
			AU 706207 B2	10-06-1999
			AU 6928696 A	19-03-1997
			BR 9609990 A	06-07-1999
			CA 2227282 A1	06-03-1997
			CN 1193892 A	23-09-1998
			CZ 9800499 A3	12-08-1998
			EA 874 B1	26-06-2000
			WO 9707687 A1	06-03-1997
			EP 0847243 A1	17-06-1998
			HU 9802322 A2	28-01-1999
			IL 122355 A	31-08-2000
			JP 11511969 T	19-10-1999
			NO 980861 A	27-02-1998

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19531782	A	NZ 316933 A	28-01-1999
		PL 325169 A1	06-07-1998
		SK 22898 A3	02-12-1998
		TR 9800344 T1	21-05-1998

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07250

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 A23K3/03 A23P1/04 A23K1/16 C07C53/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A23K A23P C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, FSTA		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 935 625 A (PLOENES FRANZ ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10) Spalte 2, Zeile 39 -Spalte 4, Zeile 60 Ansprüche 1-5	1-20
A	WO 99 12432 A (BASF AG ;KAESLER BRUNO (DE); MEYER JOACHIM (DE); BROECKEL ULRICH ()) 18. März 1999 (1999-03-18) Seite 2, Zeile 18 -Seite 4, Zeile 28 Seite 6, Zeile 7 -Seite 8, Zeile 29 Seite 9, Zeile 21-39	1-20
A	US 6 132 796 A (RINGDAL OLE ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Spalte 1, Zeile 21 -Spalte 2, Zeile 35 --- -/--	1-20
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>29. September 2003</b>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <b>09/10/2003</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <b>Couzy, F</b>

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07250

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 726 159 A (RHONE POULENC NUTRITION ANIMAL) 3. Mai 1996 (1996-05-03) Seite 3, Zeile 20 -Seite 5, Zeile 20 ----	1-20
A	DE 195 31 782 A (BASF AG) 6. März 1997 (1997-03-06) Spalte 2, Zeile 7-11 Spalte 1, Zeile 36-68 ----	1-20
A	GIBBS B F ET AL: "ENCAPSULATION IN THE FOOD INDUSTRY: A REVIEW" INTERNATIONAL JOURNAL OF FOOD SCIENCES AND NUTRITION, CARFAX PUBLISHING LTD, GB, Bd. 50, Nr. 3, 1999, Seiten 213-224, XP009013399 ISSN: 0963-7486 Seite 214, Spalte 2, Absatz 3 Seite 218, Spalte 2, Absätze 1-3 -----	1-20

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5935625	A	10-08-1999	NO 951883 A 13-11-1996
		AU 709672 B2 02-09-1999	
		AU 5781696 A 29-11-1996	
		BG 102089 A 31-07-1998	
		BR 9608833 A 15-06-1999	
		CA 2220672 A1 14-11-1996	
		CN 1187759 A ,B 15-07-1998	
		CZ 9703506 A3 18-03-1998	
		DE 825818 T1 25-06-1998	
		EA 406 B1 24-06-1999	
		EP 1273238 A2 08-01-2003	
		EP 0825818 A1 04-03-1998	
		ES 2114515 T1 01-06-1998	
		HU 9801943 A2 30-11-1998	
		JP 11504818 T 11-05-1999	
		LT 97176 A ,B 25-03-1998	
		WO 9635337 A1 14-11-1996	
		NZ 308235 A 29-04-1999	
		PL 323476 A1 30-03-1998	
		RO 117141 B1 30-11-2001	
		SK 150497 A3 08-04-1998	
WO 9912432	A	18-03-1999	DE 19739319 A1 11-03-1999
		AT 207705 T 15-11-2001	
		CZ 20000826 A3 14-06-2000	
		DE 59801993 D1 06-12-2001	
		WO 9912432 A1 18-03-1999	
		EP 1014807 A1 05-07-2000	
		ES 2167100 T3 01-05-2002	
		HU 0004043 A2 28-03-2001	
		NO 20001174 A 07-03-2000	
		PL 336591 A1 03-07-2000	
US 6132796	A	17-10-2000	NO 964645 A 04-05-1998
		AU 4794997 A 29-05-1998	
		CN 1235521 A 17-11-1999	
		EP 0957690 A1 24-11-1999	
		JP 2001503626 T 21-03-2001	
		WO 9819560 A1 14-05-1998	
		NZ 335458 A 26-01-2001	
		RU 2201104 C2 27-03-2003	
FR 2726159	A	03-05-1996	FR 2726159 A1 03-05-1996
DE 19531782	A	06-03-1997	DE 19531782 A1 06-03-1997
		AU 706207 B2 10-06-1999	
		AU 6928696 A 19-03-1997	
		BR 9609990 A 06-07-1999	
		CA 2227282 A1 06-03-1997	
		CN 1193892 A 23-09-1998	
		CZ 9800499 A3 12-08-1998	
		EA 874 B1 26-06-2000	
		WO 9707687 A1 06-03-1997	
		EP 0847243 A1 17-06-1998	
		HU 9802322 A2 28-01-1999	
		IL 122355 A 31-08-2000	
		JP 11511969 T 19-10-1999	
		NO 980861 A 27-02-1998	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19531782 A		NZ 316933 A	28-01-1999
		PL 325169 A1	06-07-1998
		SK 22898 A3	02-12-1998
		TR 9800344 T1	21-05-1998
<hr/>			